

DERWENT-ACC-NO: 1983-777823

DERWENT-WEEK: 198340

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD.

TITLE: 2,2-Di:cyclohexenyl:propane di:epoxide prodn. - by reacting di:cyclohexenyl:propane with percarboxylic acid soln. of low water, hydrogen peroxide and acid contents

INVENTOR: RAULEDER, G; WALDMANN, H

PATENT-ASSIGNEE: BAYER AG [FARB]

PRIORITY-DATA: 1982DE-3211305 (March 26, 1982)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 3211305 A	September 29, 1983	N/A	017	N/A
DE 3361824 G	February 27, 1986	N/A	000	N/A
EP 90239 A	October 5, 1983	G	000	N/A
EP 90239 B	January 15, 1986	G	000	N/A
JP 58172387 A	October 11, 1983	N/A	000	N/A

DESIGNATED-STATES: DE FR GB DE FR GB

CITED-DOCUMENTS: DE 1015782; DE 1099733 ; GB 1497970 ; US 2745848

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
EP 90239A	N/A	1983EP-0102477	March 14, 1983

INT-CL (IPC): C07D301/14, C07D303/04

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3211305A

BASIC-ABSTRACT:

Prod. of 2,2-dicyclohexenylpropane diepoxide (I) comprises reacting 2,2-dicyclohexenylpropane (II) with a 3 or 4C percarboxylic acid (III) soln. in organic solvent at 0-90 (10-80) deg.C. The (III) soln. contains below 2 (1) wt.% water; below 0.5 (0.35) wt.% H₂O₂ and below 50 (10) ppm inorganic acid, and the mole ratio (III):(II) is 1.5-2.5:1.

Esp. (III) is used as a 10-30 wt.% soln. in 1,2-dichloropropane, CCl₄, (dichloro)benzene, cyclohexane, ethyl propionate and ethyl benzoate, and (II) is used neat. The reaction mixt. is pref. worked up by fractional distn.

(I) is useful as a chain-extender for polyamides, stabiliser for halogenated hydrocarbons and polymerisation component for dental fillings. (I) is prod. in high yield without addn. of buffer salts.

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 90239B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

Process for the preparation of 2,2-bis-(3-cyclohexenyl)-propane diepoxide by reacting 2,2-bis-(3-cyclohexenyl)-propane with perpropionic acid at 0 to 90 deg. C and in the presence of an organic solvent characterised in that 2,2-bis-(3-cyclohexenyl)-propane is reacted with a solution of perpropionic acid in an organic solvent, the perpropionic acid solution having a water content of below 2% by weight, a content of hydrogen peroxide of below 0.5% by weight and a content of mineral acid of mineral acid of below 50 pmm, the molar

AN 1984:7371 HCAPLUS
DN 100:7371
ED Entered STN: 12 May 1984
TI 2,2-Dicyclohexenylpropane diepoxides
IN Rauleder, Gebhard; Waldmann, Helmut
PA Bayer A.-G. , Fed. Rep. Ger.
SO Ger. Offen., 17 pp.
CODEN: GWXXBX

DT Patent

LA German

IC C07D303-04

CC 35-2 (Chemistry of Synthetic High Polymers)
Section cross-reference(s): 27

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	DE 3211305	A1	19830929	DE 1982-3211305	19820326
	EP 90239	A1	19831005	EP 1983-102477	19830314
	EP 90239	B1	19860115		
	R: DE, FR, GB				
	JP 58172387	A	19831011	JP 1983-47340	19830323 <--
PRAI	DE 1982-3211305	A	19820326		

CLASS

	PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
	DE 3211305	IC	C07D303-04
		IPCI	C07D0303-04; C07D0303-00 [C*]
		IPCR	C07D0301-00 [I,C*]; C07D0301-14 [I,A]; C07D0303-00 [I,C*]; C07D0303-04 [I,A]
	EP 90239	IPCI	C07D0303-04; C07D0303-00 [C*]; C07D0301-14; C07D0301-00 [C*]
		IPCR	C07D0301-00 [I,C*]; C07D0301-14 [I,A]; C07D0303-00 [I,C*]; C07D0303-04 [I,A]
	JP 58172387	IPCI	C07D0301-14; C07D0301-00 [C*]; C07D0303-04; C07D0303-00 [C*]
		IPCR	C07D0301-00 [I,C*]; C07D0301-14 [I,A]; C07D0303-00 [I,C*]; C07D0303-04 [I,A]

AB 3,3'-Isopropylidene-di-7-oxabicyclo[4.1.0]heptane (I) [14513-43-0], useful in polymer compounding, is prepared by epoxidn. of 1 mol 4,4'-isopropylidene dicyclohexene (II) [59095-15-7] with specified solns. of 1.5-2.5 mols C3-4 peroxyalkanoic acids at 0-90°. Thus adding 2565 g 20% C6H6 solution of Etc(O)OOH [4212-43-5] (containing <0.1% H2O and <0.2% H2O2) to 612 g II at such a rate that the temperature did not exceed 60° and stirring 15 min at 60° gave a mixture of 614.4 g I and 98.2 g monoepoxide [88164-71-0].

ST isopropylidenedicyclohexene epoxidn; peroxypropionic acid epoxidn diolefin; oxabicycloheptane isopropylidenedi manuf

IT Epoxidation

(of isopropylidenedicyclohexene, with peroxypropionic acid)

IT 4212-43-5

RL: USES (Uses)

(epoxidn. by, of isopropylidenedicyclohexene)

IT 59095-15-7

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)

(epoxidn. of, with peroxyalkanoic acids)

IT 14513-43-0P

RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)

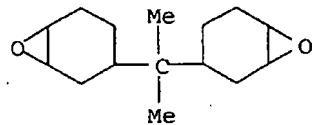
(manufacture of, by epoxidn. with peracids)

IT 88164-71-0P

RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)

(manufacture of, by peroxyalkanoic acid epoxidn.)

RN 14513-43-0 REGISTRY
CN 7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane, 3,3'-(1-methylethylidene)bis- (9CI) (CA
INDEX
NAME)
OTHER CA INDEX NAMES:
CN 7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane, 3,3'-isopropylidenebis- (6CI)
CN 7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane, 3,3'-isopropylidenedi- (7CI, 8CI)
OTHER NAMES:
CN 2,2-Bis(3,4-epoxycyclohexyl)propane
PS 3D CONCORD
MF C15 H24 O2
CI COM
LC STN Files: CA, CAOLD, CAPLUS, USPAT2, USPATFULL



PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT

23 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)
5 REFERENCES TO NON-SPECIFIC DERIVATIVES IN FILE CA
23 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)
2 REFERENCES IN FILE CAOLD (PRIOR TO 1967)

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3211305 A1

⑯ Int. Cl. 3;
C 07D 303/04

DE 3211305 A1

⑯ Aktenzeichen: P 32 11 305.6
⑯ Anmeldetag: 26. 3. 82
⑯ Offenlegungstag: 29. 9. 83

⑯ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:
Rauleder, Gebhard, Dipl.-Chem. Dr., 5657 Haan, DE;
Waldmann, Helmut, Dipl.-Chem. Dr., 5090
Leverkusen, DE

⑯ Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid

2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid wird hergestellt, indem man 2,2-Dicyclohexenylpropan mit der Lösung einer 3 oder 4 C-Atome enthaltenden Perkarbonsäure in einem organischen Lösungsmittel bei 0 bis 90° C umsetzt, wobei die Perkarbonsäurelösung bestimmte Spezifikationen zu erfüllen hat und das Molverhältnis von Perkarbonsäure zu 2,2-Dicyclohexenylpropan 1,5 : 1 bis 2,5 : 1 beträgt. (32 11 305)

DE 3211305 A1

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dicyclohexenylpropan diepoxid durch Umsetzung von 2,2-Dicyclohexenylpropan mit Percarbonsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man 2,2-Dicyclohexenylpropan mit der Lösung einer 3 oder 4 C-Atome enthaltenden Percarbonsäure in einem organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 90°C umsetzt, wobei die Percarbonsäurelösung einen Wassergehalt von unter 2 Gew.-%, einen Gehalt an Wasserstoffperoxid von unter 0,5 Gew.-% und einen Gehalt an Mineralsäure von unter 50 ppm aufweist und das Molverhältnis von Percarbonsäure zu 2,2-Dicyclohexenylpropan 1,5:1 bis 2,5:1 beträgt.
- 15 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Lösungsmittel 1,2-Dichlorpropan, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Dichlorbenzol, Cyclohexan, Propionsäureethylester oder Benzoësäureethylester einsetzt.
- 20 3) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine 10 bis 30 gew.-%ige Lösung der Percarbonsäure in dem organischen Lösungsmittel einsetzt.
- 25 4) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man 2,2-Dicyclohexenylpropan als solches einsetzt und organisches Lösungsmittel nur in Form der Percarbonsäurelösung zugibt.

- 5) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Percarbonsäurelösung weniger als 1 Gew.-% Wasser, weniger als 0,35 Gew.-% Wasserstoffperoxid und weniger als 10 ppm Mineralsäure enthält.
- 6) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen im Bereich 10 bis 80°C arbeitet.
- 7) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die benötigte Menge Percarbon-
10 säure chargeweise zugibt.
- 8) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das erhaltene Reaktionsgemisch durch Destillation aufarbeitet, wobei man die einzelnen Komponenten in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte abdestilliert.
- 9) Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,
daß man vor der destillativen Aufarbeitung dem
20 Reaktionsgemisch ein Zusatzlösungsmittel zufügt,
daß zwischen der aus der Percarbonsäure entstehenden Carbonsäure und 2,2-Dicyclohexenylpropan
siedet.
- 10) Verfahren nach Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß man vor der destillativen Aufarbeitung aus dem Reaktionsgemisch die aus der
25 Percarbonsäure entstandene Carbonsäure durch Extraktion mit Wasser entfernt.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen Gai/bc/c

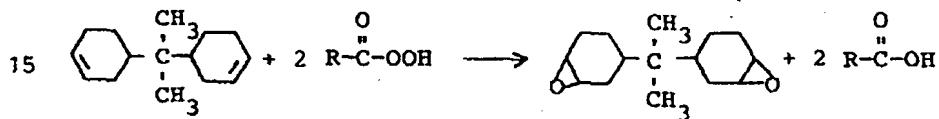
25. März 1982

Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dicyclohexenylpropan-diepoxid

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid durch Umsetzung von 2,2-Dicyclohexenylpropan mit Percarbon-säuren.

5 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid findet z.B. Verwendung als Kettenverlängerer für Polyamide (s. DE-AS 1 099 733), als Stabilisator für halogenierte Kohlenwasserstoffe (s. JP-OS 17964/75) und als Polymerisationskomponente zur Herstellung von Zahnpflegemitteln (s. DE-AS 2 406 557).

10 Es ist grundsätzlich bekannt, 2,2-Dicyclohexenylpropan-diepoxid durch Umsetzung von 2,2-Dicyclohexenylpropan mit einer Percarbon-säure im Sinne einer Prileschajew-Reaktion entsprechend folgender Reaktionsgleichung herzustellen:



Le A 21 579

Die Herstellung von 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid nach dieser Reaktion ist bisher jedoch nicht auf befriedigende Weise möglich. So wird in der DE-AS 1 099 733 im Beispiel A die Epoxidation von 2,2-Dicyclohexenylpropan mit Peressigsäure beschrieben. Obwohl die Reaktion bei milden Temperaturen von 0 bis 28°C durchgeführt wird, wird 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid nur in einer Ausbeute von etwa 33 % erhalten.

Eine wesentliche Verbesserung erbrachte die Durchführung dieser Epoxidation in Gegenwart von Puffersalzen. So werden gemäß der DE-AS 1 015 782, Beispiel 4, 51 g 2,2-Dicyclohexenylpropan in Methylenchlorid mit 80 %iger Peressigsäure unter Zusatz von 60 g wasserfreiem Natriumacetat umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 15 2 Tagen bei Raumtemperatur wird mit Wasser ausgeschüttelt, mit Sodalösung neutral gewaschen und nach dem Trocknen über wasserfreiem Kaliumcarbonat und Abdampfen des Lösungsmittels durch Destillation 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid erhalten. Die Ausbeute an 20 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid beträgt 95 %.

Für eine technische Anwendung sind Reaktionszeiten von 2 Tagen unwirtschaftlich. Weiterhin besteht ein großer Nachteil dieses Verfahrens darin, daß große Mengen an 25 salzhaltigen Abwässern anfallen (es ist gewichtsmäßig mehr Natriumacetat als 2,2-Dicyclohexenylpropan einzusetzen), die für eine technische Anwendung prohibitiv sind.

Wird nur ein Viertel der angegebenen Menge an Natrium-acetat verwendet, so sinkt die Ausbeute an 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid unter sonst gleichen Bedingungen auf 47 % (s. DE-AS 1 015 782, Beispiel 4). Ohne Zusatz von Natriumacetat wird lediglich ein undestillierbares Harz erhalten (s. DE-AS 1 015 782, Beispiel 4).

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid durch Umsetzung von 2,2-Dicyclohexenylpropan mit Percarbonsäuren gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man 2,2-Dicyclohexenylpropan mit der Lösung einer 3 oder 4 C-Atome enthaltenden Percarbonsäure in einem organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 90°C umsetzt, wobei die Percarbonsäurelösung einen Wassergehalt von unter 2 Gew.-%, einen Gehalt an Wasserstoffperoxid von unter 0,5 Gew.-% und einen Gehalt an Mineralsäure von unter 50 ppm aufweist und das Molverhältnis von Percarbonsäure zu 2,2-Dicyclohexenylpropan 1,5:1 bis 2,5:1 beträgt.

Das erfindungsgemäß einzusetzende Ausgangsprodukt 2,2-Dicyclohexenylpropan ist eine bekannte Verbindung, die beispielsweise gemäß DE-AS 1 099 733, Beispiel A, oder auf sonstige Weise hergestellt werden kann.

Als organisches Lösungsmittel für die 3 oder 4 C-Atome enthaltende Percarbonsäure können in der erfindungsgemäß Umsetzung beispielsweise die verschiedensten unsubstituierten oder substituierten Kohlenwasserstoffe verwendet werden, die unter den Reaktionsbe-

- 4 -

6

dingungen flüssig sind und unerwünschte Nebenreaktionen nicht oder nur in ganz untergeordnetem Maße eingehen. Solche Kohlenwasserstoffe sind z.B. aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Octan, 2-Ethyl-hexan, Decan, Dodecan, Cyclohexan, Methylcyclopentan und Petrolether; aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Nitrobenzol, Toluol, Ethylbenzol, Cumol, Diisopropylbenzol, Xylol, Chlorbenzol und Dichlorbenzol; sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe wie Ether und Ester, z.B. Diethylether, Diisopropylether, Di-butylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Essigsäureethylester, Essigsäuremethylester, Essigsäurepropylester, Essigsäurebutylester, Propionsäuremethylester, Propionsäure-ethylester, Propionsäurepropylester, Buttersäuremethylester, Buttersäureethylester, Buttersäurepropylester, Buttersäurebutylester, Benzoësäuremethylester und Benzoësäureethylester; chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1-Chlorethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1-Chlorpropan, 2-Chlorpropan, 1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan, 2,3-Dichlorpropan, 1,2,3-Trichlorpropan, 1,1,2,3-Tetrachlorpropan, Butylchlorid, 1,2-Dichlorbutan, 1,4-Dichlorbutan, 2,3-Dichlorbutan, 1,3-Dichlorbutan, 1,2,3,4-Tetrachlorbutan, tert.-Butylchlorid, Amylchlorid, 1,2-Dichlorpentan, 1,5-Dichlorpentan, 1,2,3,4-Tetrachlorpentan, Cyclopentylchlorid, 1,2-Dichlorcyclopentylchlorid, Hexylchlorid, 1,2-Dichlorhexan, 1,6-Dichlorhexan, 1,2,3,4-Tetrachlorhexan, 1,2,5,6-Tetrachlorhexan, Cyclohexylchlorid, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Heptylchlorid, 1,2-Dichlorheptan, 1,2,3,4-Tetrachlorheptan, Cyclo-

heptylchlorid, Octylchlorid, 1,2-Dichloroctan, 1,2,3,4-Tetrachloroctan und Cyclooctylchlorid.

Bevorzugte Lösungsmittel sind von den chlorierten Kohlenwasserstoffen Methylenchlorid, Chloroform, Tetra-

5 chlorkohlenstoff und 1,2-Dichlorpropan, von den aromatischen Kohlenwasserstoffen Benzol, Nitrobenzol, Toluol und Dichlorbenzol, von den aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen 2-Ethylhexan, Cyclohexan und Methylcyclopentan und von den sauerstoffhaltigen

10 Kohlenwasserstoffen Tetrahydrofuran, Propionsäureethyl-ester und Benzoësäureethylester.

Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind von den chlorierten Kohlenwasserstoffen 1,2-Dichlorpropan und Tetrachlorkohlenstoff, von den aromatischen Kohlenwas-

15 serstoffen Benzol und Dichlorbenzol, von den aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen Cyclohexan und von den sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen Propionsäureethylester und Benzoësäureethylester.

Verwendet werden können auch Gemische der verschiedenen

20 oben angegebenen organischen Lösungsmittel.

Erfnungsgemäß verwendbare Percarbonsäuren sind beispielsweise Perpropionsäure, Perbuttersäure und Perisobuttersäure. Bevorzugt verwendet werden Perpropionsäure und Perisobuttersäure. Besonders bevorzugt ist

25 Perpropionsäure. Diese Percarbonsäuren, gelöst in einem der genannten organischen Lösungsmittel, können z.B.

nach dem in der DE-OS 2 262 970 beschriebenen Verfahren hergestellt werden, bei dem wäßriges Wasserstoffperoxid mit der entsprechenden Carbonsäure in Gegenwart von Schwefelsäure umgesetzt und anschließend die entstandene 5 Percarbonsäure mit dem organischen Lösungsmittel aus dem Reaktionsgemisch extrahiert wird. Gegebenenfalls kann die so erhaltene Percarbonsäurelösung in dem organischen Lösungsmittel noch weiter gereinigt werden, insbesondere um den Gehalt an Wasser, Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure zu erniedrigen.

Die Lösungen, die organisches Lösungsmittel und Percarbonsäure enthalten, können beispielsweise 10 bis 30 Gew.-% der jeweiligen Percarbonsäure, bezogen auf die Lösung, enthalten.

15 2,2-Dicyclohexenylpropan kann als solches oder ebenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorstehend genannten Lösungsmittel eingesetzt werden, wobei beliebig konzentrierte Lösungen zum Einsatz gelangen können. Vorzugsweise wird 2,2-Dicyclohexenylpropan als solches eingesetzt 20 und organische Lösungsmittel nur in Form der Percarbonsäurelösung zugegeben.

Das Molverhältnis von Percarbonsäure zu 2,2-Dicyclohexenylpropan beträgt erfindungsgemäß 1,5:1 bis 2,5:1. Bevorzugt beträgt dieses Molverhältnis 1,7:1 bis 2,3:1. 25 Besonders bevorzugt werden pro Mol 2,2-Dicyclohexenylpropan 1,8 bis 2,2 Mol Percarbonsäure eingesetzt.

Der Wassergehalt der verwendeten Percarbonsäurelösung

soll im allgemeinen möglichst niedrig sein und unter 2 Gew.-% betragen. Insbesondere geeignet sind beispielsweise Percarbonatsäurelösungen mit einem Wassergehalt von bis zu 1 Gew.-%. Vorzugsweise verwendet man Percarbonatsäurelösungen, die weniger als 0,5 Gew.-% Wasser enthalten. Besonders bevorzugt ist ein Wassergehalt von weniger als 0,1 Gew.-%.

Der Wasserstoffperoxidgehalt der verwendeten Percarbonatsäurelösung soll im allgemeinen ebenfalls möglichst niedrig sein. Er kann bis zu 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Percarbonatsäurelösung, betragen. Vorteilhaft arbeitet man bei einem Gehalt von weniger als 0,35 Gew.-%. Besonders vorteilhaft ist es, die Umsetzung mit einer Percarbonatsäurelösung durchzuführen, die einen Wasserstoffperoxidgehalt unter 0,2 Gew.-% aufweist.

Der Mineralsäuregehalt der verwendeten Percarbonatsäurelösung soll auch möglichst niedrig sein und unterhalb 50 ppm liegen. Besonders vorteilhaft ist ein Mineralsäuregehalt von weniger als 10 ppm.

Die erfindungsgemäße Umsetzung wird im Temperaturbereich von 0 bis 90°C durchgeführt. Bevorzugt arbeitet man bei 10 bis 80°C, besonders bevorzugt bei 20 bis 70°C. In Sonderfällen können die angegebenen Temperaturen auch unter- oder überschritten werden.

Die erfindungsgemäße Umsetzung kann bei den verschiedensten Drücken durchgeführt werden. Im allgemeinen

arbeitet man bei Normaldruck. Das Verfahren kann jedoch auch bei Unter- oder Überdruck durchgeführt werden.

Die Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich in den für Umsetzungen dieser Art üblichen Vorrichtungen, wie Rührwerkssesseln, Siederektoren, Röhrenreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Schleifenreaktoren, erfolgen.

Als Werkstoffe für die Reaktionsapparate zur Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung können beispielsweise Glas, Edelstähle oder emailliertes Material verwendet werden.

Schwermetallionen im Reaktionsgemisch katalysieren die Zersetzung von Percarbonsäuren. Es ist deshalb vorteilhaft, der Percarbonsäurelösung Substanzen zuzusetzen, die Schwermetallionen durch Komplexbildung inaktivieren können. Substanzen solcher Art sind beispielsweise Gluconsäure, Ethyldendiamintetraessigsäure, Natriumsilikat, Natriumpyrophosphat, Natriumhexamethaphosphat, Dinatriumdimethylpyrophosphat oder $Na_5(2\text{-Ethyl-hexyl})_5$ $(P_3O_{10})_2$ (vgl. DE-AS 1 056 596, Spalte 4, Zeilen 60 ff).

Die Reaktionswärme kann auf beliebige Weise abgeführt werden, beispielsweise durch innen- oder außenliegende Kühler. Zur Ableitung der Reaktionswärme kann die Umsetzung auch unter Rückfluß, z.B. in Siederektoren, durchgeführt werden.

2,2-Dicyclohexenylpropan und die Percarbonsäurelösung

- 8 -
AA

können auf beliebige Weise zusammengebracht werden. Beispielsweise kann man beide Komponenten gleichzeitig oder nacheinander in beliebiger Reihenfolge in das Reaktionsgefäß einbringen. Bei diskontinuierlicher Arbeitsweise

5 wird vorzugsweise 2,2-Dicyclohexenylpropan vorgelegt und dann die Percarbonsäurelösung zugegeben. Die Reaktionstemperatur kann dabei vor oder nach der Zugabe der Percarbonsäurelösung eingestellt werden. Bei kontinuierlicher Arbeitsweise kann man die beiden Komponenten gemeinsam oder getrennt dem Reaktor zuführen. Bei Verwendung mehrerer Reaktoren, die beispielsweise als Kaskade hintereinander geschaltet sein können, kann es vorteilhaft sein, 2,2-Dicyclohexenylpropan nur in den ersten Reaktor einzubringen. Man kann die 2,2-Dicyclohexenyl-

10 propan-Zugabe jedoch auch auf mehrere Reaktoren verteilen.

15

Es kann weiterhin von Vorteil sein, die benötigte Menge Percarbonsäure chargenweise zuzugeben. Dabei kann es von Vorteil sein, monoepoxidiertes 2,2-Dicyclohexenylpropan aus dem Reaktionsgemisch abzutrennen und einer erneuten Umsetzung mit Percarbonsäure zu unterwerfen. Bei der chargenweise Zugabe der Percarbonsäure kann es auch von Vorteil sein, nach Zugabe einzelner Chargen die aus der Percarbonsäure entstandene Carbonsäure aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, z.B. durch Extraktion mit Wasser oder durch Destillation.

20

25

Die nach Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Reaktionsgemische enthalten im allgemeinen das verwendete organische Lösungsmittel, die aus der Percarbonsäure entstandene Carbonsäure und 2,2-Di-

30

cyclohexenylpropandiepoxid, wobei gegebenenfalls zusätzlich monoepoxidiertes und unumgesetztes 2,2-Dicyclohexenylpropan, sowie gegebenenfalls geringe Mengen von hochsiedenden Nebenprodukten im Reaktionsgemisch vor-

5 handen sein können.

Die Aufarbeitung des erhaltenen Reaktionsgemisches kann z.B. durch Destillation erfolgen. Dabei kann man so verfahren, daß man die einzelnen Komponenten in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte abdestilliert. Dabei ist es von

10 Vorteil, die Destillation im Vakuum und unter Verwendung von Verdampfern, die kurze Verweilzeiten und eine Verdampfung mit geringer thermischer Belastung des Reaktionsgemisches ermöglichen, durchzuführen. Wenn die Percarbonsäure im molaren Unterschub eingesetzt

15 worden ist, kann es u.U. von Vorteil sein, vor der destillativen Aufarbeitung dem Reaktionsgemisch ein Zusatzlösungsmittel zuzufügen, das zwischen der Carbonsäure und 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid siedet.

20 Dadurch erreicht man eine vollständige Abtrennung der Carbonsäure bei relativ niedrigen Sumpftemperaturen, was hinsichtlich der Minimierung der Bildung von Nebenprodukten aus der Carbonsäure und den epoxidierten Bestandteilen des Reaktionsgemisches von Vorteil sein kann.

25 Es kann u.U. weiterhin von Vorteil sein, insbesondere wenn die Percarbonsäure im Überschub eingesetzt wurde, vor der destillativen Aufarbeitung aus dem Reaktionsgemisch die Carbonsäure durch Extraktion, mit z.B. Was-

- 11 -
13

ser, zu entfernen. Aus der so erhaltenen wäßrigen Carbonsäurelösung kann die Carbonsäure wieder durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel zurückgewonnen und gegebenenfalls zur Herstellung der Percarbonsäure in einem organischen Lösungsmittel verwendet werden.

Es kann vorteilhaft sein, dem Reaktionsgemisch vor oder während der Aufarbeitung, insbesondere bei destillativer Aufarbeitung, Stabilisatoren zuzusetzen, welche 10 die Bildung von Hochsiedern und Polymerisaten verhindern bzw. minimieren.

Aus dem Reaktionsgemisch abgetrenntes nicht umgesetztes 2,2-Dicyclohexenylpropan und 2,2-Cyclohexenylpropan-monoepoxid können erneut in das erfindungsgemäße Ver- 15 fahren eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß danach 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid in hohen Ausbeuten und ohne Zusatz von Puffersalzen zugänglich ist. Im Hinblick auf den eingangs geschilderten Stand 20 der Technik ist es ausgesprochen überraschend, daß 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid ohne Zusatz von Puffersalzen in hohen Ausbeuten erhalten werden kann.

BeispieleBeispiel 1.

In einen 5 l Doppelwandkolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 612 g (3 Mol) 2,2-Dicyclohexenylpropan vorgelegt und auf 60°C thermostasiert. Unter Rühren wurden 5,7 Mol = 2565 g 20 %ige benzolische Percarbonsäurelösung (weniger als 0,1 Gew.-% Wasser, weniger als 0,2 Gew.-% Wasserstoffperoxid und weniger als 10 ppm Mineralsäure enthaltend) so schnell zugegeben, daß die Temperatur auf 60°C gehalten werden konnte. Nach dem Ende der Zugabe wurde noch 15 Minuten bei 60°C weitergerührt. Danach war der Percarbonsäureumsatz praktisch quantitativ. Die gaschromatographische Analyse ergab, daß sich 68,2 g (0,31 Mol) 2,2-Dicyclohexenylpropanmonoepoxid und 614,4 g (2,56 Mol) 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid gebildet hatten. Das entspricht einer Gesamtepoxidausbeute von 95,7 % der Theorie.

Nach Zugabe von 400 g Benzoësäureethylester wurde in einer mit einem Pallstromverdampfer betriebenen Füllkörperkolonne bei einem Druck von 200 mbar Benzol und Propionsäure als Kopfprodukt abgetrennt. Sie wurden in einer weiteren Kolonne in die reinen Komponenten aufgetrennt.

25 Anschließend wurde das von Benzol und Propionsäure befreite Gemisch bei verminderter Druck fraktioniert. Nach Abdestillieren des noch verbliebenen Benzoësäure-

ethylesters wurde bei einem Druck von 1,3 mbar 2,2-Dicyclohexenylpropanmonoepoxid bei einer Kopftemperatur von 118°C und 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid bei einer Kopftemperatur von 138 bis 140°C erhalten.

5 Das erhaltene 2,2-Dicyclohexenylpropanmonoepoxid wurde in einem weiteren Reaktionsansatz wieder eingesetzt.

Beispiel 2

In einer 5-stufigen Kesselkaskade aus Glas mit einem

10 Gesamtvolumen von 1,5 l wurden stündlich bei einer Reaktionstemperatur von 50°C 945 g einer 20 gew.-%igen (2,1 Mol) Perpropionsäurelösung in Benzol und 204 g (1, Mol) 2,2-Dicyclohexenylpropan über getrennte Leitungen in den ersten Kessel der Kaskade eindosiert.

15 Die Percarbonsäurelösung enthielt weniger als 0,1 Gew.-% Wasser, weniger als 0,2 Gew.-% Wasserstoffperoxid und weniger als 10 ppm Mineralsäure. Nach dem fünften Kessel resultierte ein Umsatz von 99,9 %, bezogen auf 2,2-Dicyclohexenylpropan. Die gaschromatographische Analyse ergab, daß 2,2-Dicyclohexenylpropanmonoepoxid mit 2,3 % Ausbeute der Theorie und 2,2-Dicyclohexenylpropandiepoxid mit 91,5 % Ausbeute der Theorie gebildet worden sind.

25 Das die Kaskade verlassende Reaktionsgemisch wurde in einem ersten Extraktor, einem pulsierten Siebbodenextraktor, mit der 1,5-fachen Gewichtsmenge Wasser im Gegenstrom extrahiert. Dabei erhielt man eine am Kopf des Extraktors abgezogene organische Phase mit einem Propionsäureanteil von unter 0,1 Gew.-%. Aus

diesem Gemisch wurde in einer ersten Destillationskolonne bei einem Druck von 200 mbar und einer Kopftemperatur von 36 bis 37°C Benzol in einer zur Herstellung der eingangs genannten Percarbonsäurelösung geeigneten Reinheit abgetrennt. Aus dem Sumpf dieser Kolonne wurden anschließend bei einem Druck von 1,3 mbar, wie in Beispiel 1 beschrieben, die Epoxide erhalten. Die am unteren Ende des ersten Extraktors abgezogene wäßrige Phase, welche Propionsäure enthielt, wurde in einem zweiten Extraktor, ebenfalls einem pulsierten Siebbodenextraktor, mit der 1,5-fachen Gewichtsmenge Propionsäureethylester im Gegenstrom extrahiert. Das diesen Extraktor verlassende, weitgehend propionsäurefreie Wasser, wurde zur Extraktion des Reaktionsgemisches in den ersten Extraktor zurückgeführt. Die den zweiten Extraktor verlassende organische Phase, welche die Propionsäure und Propionsäureethylester enthielt, wurde in einer Destillationskolonne in ein Kopfprodukt, bestehend aus dem Propionsäureethylester und in ein Sumpfprodukt aufgetrennt, das im wesentlichen aus Propionsäure bestand. Das Kopfprodukt dieser Destillationskolonne wurde in den zweiten Extraktor zur Extraktion der wäßrigen Phase aus dem ersten Extraktor zurückgeführt.